

**ORGANIC NONLINEAR OPTICAL MATERIAL****Publication number:** JP63175838**Publication date:** 1988-07-20**Inventor:** KURIHARA TAKASHI; MATSUMOTO SHIRO; KAINO TOSHIKUNI; GOTO TETSUYA**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE; TORAY INDUSTRIES**Classification:****- international:** C08G69/10; G02F1/35; G02F1/355; G02F1/361; C08G69/00; G02F1/35; (IPC1-7): C08G69/10; G02F1/35**- european:** G02F1/361**Application number:** JP19870006069 19870116**Priority number(s):** JP19870006069 19870116**Report a data error here****Abstract of JP63175838**

**PURPOSE:** To improve the formability and mechanical strength by using a monomer produced by bonding a specified compd. to the ester moiety of polymerizable amino acid ester. **CONSTITUTION:** A monomer produced by bonding a compd. represented by the formula to the ester moiety of polymerizable amino acid ester is used as a raw material of a nonlinear optical material. In the formula, each of G1 and G2 is a bivalent cyclic or chain group having pi electron conjugated system, each of X and Y is CH or N and Z is an atomic group having a reactive functional group bonding directly to G2 through N or O. The nonlinear optical material itself has optical activity and polymerizability and a polymer of the polymerizable nonlinear optical material has a significant nonlinear optical effect, superior formability and mechanical strength.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-175838

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 02 F 1/35  
C 08 G 69/10

識別記号

3 0 5  
NRN

庁内整理番号

7348-2H  
8416-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月20日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 有機非線形光学材料

⑯ 特 願 昭62-6069

⑰ 出 願 昭62(1987)1月16日

⑱ 発 明 者 栗 原 隆 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑱ 発 明 者 松 元 史 朗 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑱ 発 明 者 戒 能 俊 邦 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電話株式会社茨城電気通信研究所内  
⑱ 発 明 者 後 藤 哲 哉 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑲ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
⑲ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

明 細 書

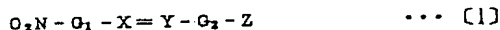
1. 発明の名称

有機非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

1. 重合性のアミノ酸エステルのエステル部位

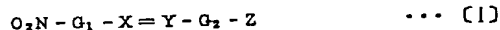
に、下記一般式 I :



(ここで、 $G_1$  及び  $G_2$  は同一又は異なり、2 価の環状又は鎖状の「電子共役系の基、X 及び Y は同一又は異なり、CH 又は N、Z は N 又は O によつて  $G_2$  に直結した反応性の官能基を有する原子団を示す) で表される化合物が結合した単量体であることを特徴とする有機非線形光学材料。

2. 重合性のアミノ酸エステルのエステル部位

に、下記一般式 I :



(ここで、 $G_1$  及び  $G_2$  は同一又は異なり、2 価

の環状又は鎖状の「電子共役系の基、X 及び Y は同一又は異なり、CH 又は N、Z は N 又は O によつて  $G_2$  に直結した反応性の官能基を有する原子団を示す) で表される化合物が結合した単量体である有機非線形光学材料の単重合体、あるいは該有機非線形光学材料と他のアミノ酸あるいはその誘導体との共重合体であることを特徴とする有機非線形光学材料。

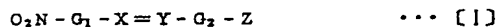
3. 該他のアミノ酸あるいはその誘導体が、 $\alpha$ -ヘリックス形成アミノ酸であるグルタミン酸、メチオニン、アラニン、ロイシン、フェニルアラニン、バリン、リジン、トリプトファンあるいはその誘導体である特許請求の範囲第 2 項記載の有機非線形光学材料。

4. 該他のアミノ酸あるいはその誘導体が、 $\alpha$ -ヘリックス破壊アミノ酸であるプロリン、グリシン、チロシン、アスパラギンあるいはその誘導体である特許請求の範囲第 2 項記載の有機非線形光学材料。

5. 該重合体状の有機非線形光学材料が、液晶

性を示すものである特許請求の範囲第2項記載の有機非線形光学材料。

4. 下記一般式 I :



(ここで、 $G_1$ 及び $G_2$ は同一又は異なり、2価の環状又は鎖状のπ電子共役系の基、X及びYは同一又は異なり、CH又はN、ZはN又はOによつて $G_2$ に直結した反応性の官能基を有する原子団を示す)で表される化合物と反応性を有するポリペプチドの側鎖に、該式Iで表される化合物が導入されたポリペプチドであることを特徴とする有機非線形光学材料。

7. 該有機非線形光学材料が、液晶性を示すものである特許請求の範囲第4項記載の有機非線形光学材料。

5. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

これらの欠点を克服するために、ポリマー中への非線形光学材料の分散などの方法があるが、ポリマーとの相溶性の問題があり、効率のよい非線形光学材料を高濃度に分散配合することは難しい。かつこのようにして得られたポリマー系材料は非線形光学材料として、効率の良い材料とは言えず、経時的に安定した特性を有しないのが現状である。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を克服し、成形性に優れかつ機械的強度に優れた高効率の非線形光学材料を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明を概説すれば、本発明はいずれも有機非線形光学材料に関する発明であつて、その第1の発明は、重合性のアミノ酸エステルのエステル部位に、下記一般式 I :



(ここで、 $G_1$ 及び $G_2$ は同一又は異なり、2価の環状又は鎖状のπ電子共役系の基、X及びYは

本発明は、各種光素子への応用が可能な有機非線形光学材料に関する。

[従来の技術]

非線形光学材料は、第二高調波発生(SHG)、第三高調波発生(THG)等、光の周波数を変換する機能を有している他、これらの特性を生かした光スイッチ、光メモリへの応用が可能であるため、将来の光素子の中心素材として、活発な研究開発が進められている。なかでも、有機非線形光学材料は従来の無機強誘電体結晶に比べ、非線形光学定数が大きいこと、応答が速いことなどの特長があるので、将来の光素子の実用化を目指して幅広い材料探索が行われている。しかしながら、これらの有機材料を用いた各種素子を素子化するに当つては、大型結晶の育成あるいは薄膜結晶化などが必要であり、これらの結晶が得られた場合でも、結晶の機械的強度が劣る、あるいは加工性が悪いなどの欠点を有している。

[発明が解決しようとする問題点]

同一又は異なり、CH又はN、ZはN又はOによつて $G_2$ に直結した反応性の官能基を有する原子団を示す)で表される化合物が結合した単量体であることを特徴とする。

第2の発明は、上記第1の発明の有機非線形光学材料の単独重合体、あるいは該有機非線形光学材料と他のアミノ酸あるいはその誘導体との共重合体であることを特徴とする。

更に、第3の発明は、前記一般式Iで表される化合物と反応性を有するポリペプチドの側鎖に、該式Iで表される化合物が導入されたポリペプチドであることを特徴とする。

本発明による非線形光学材料の主要な特徴は非線形光学材料自身が光学活性及び重合能を有すること、及びこの重合性非線形光学材料の重合物が非線形光学効果が高くかつ成形性、機械的強度に優れている点である。これは効率のよい非線形光学材料を高濃度に分散配合することは難しいという従来技術の欠点を非線形光学効果が高い重合性非線形光学材料の設計と合成及

びそのポリマー化によつて解決したものである。

本発明でいう光学活性及び重合能を有する非線形光学材料とは、例えばアスパラギン酸エステル、グルタミン酸エステル等のアミノ酸エステルのエステル部位に前記式Ⅰで示される化合物が結合した化合物群をさす。

式Ⅰ中の基 $G_1$ 及び $G_2$ はベンゼン環、ビリジン環、ピリミジン環、フラン環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、ナフタレン環などの $\pi$ 電子共役系の環状化合物よりの2価の基、あるいは、ビニレン基、エチニレン基、アゾメチン基、アゾ基などの $\pi$ 電子共役系の鎖状の基で、お互いに等しい構造であつても、相異なる構造であつてもよい。これらの化合物はアスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸と、式Ⅰで示される化合物で、窒素原子又は酸素原子によつて基 $G_2$ に直結した $\alpha$ の末端に、水酸基を有する化合物のエステル縮合反応によつて合成されるのが一般的である。

一般に、式Ⅰで示される化合物に比べ、本発

明の、フェニルアラニン、バリン、リジン、トリプトファンあるいはその誘導体である場合と、 $\alpha$ -ヘリックス破壊アミノ酸であるプロリン、グリシン、チロシン、アスパラギンあるいはその誘導体である場合とでは、機械的な特性、非線形光学特性が異なる。

本発明においては、上記重合能を有する非線形光学材料の重合反応によらず、式Ⅰで示される化合物と反応性を有するポリペプチドが反応し式Ⅰで示される化合物がポリペプチドの側鎖に導入されて得られる重合物も本発明に包含される。例えば式Ⅰ中の $\alpha$ が水酸基を有するとき、これらの化合物中の水酸基と反応性を有するポリペプチド、すなわち、アスパラギン酸、グルタミン酸などの側鎖にカルボキシル基を有するアミノ酸を構成要素とするポリペプチドと、反応し式Ⅰで示される化合物がポリペプチドの側鎖に導入される。このように、高分子反応で得られたポリペプチドも、上記の重合で得られたポリペプチドと同様成形が容易で、機械的的特性

明のアミノ酸エステルの方が、二次及び三次の非線形光学特性が大きい場合が多い。これは、アミノ酸の光学活性と水素結合性によつて、分子配列が制御されているためである。

これら本発明のアミノ酸エステルは、単独で重合あるいは他のアミノ酸との共重合が、可能である。重合物（いわゆるポリペプチド）もキャストあるいはホットプレス等により簡単にフィルム状に成形できる。機械的な特性は、得られる重合物の分子量や $\alpha$ -ヘリックスの割合、更に式Ⅰで示される非線形光学部位の重量分率に依存する。また当然のことながら、この重量分率が大きいほど非線形光学効果は大きくなる。

更に、 $\alpha$ -ヘリックスの形成率の高い重合物（ポリペプチド）は、膜の機械的強度、非線形光学効果が大きくなる傾向にあり、なかには、液晶性を示し磁場・電場による配向制御が可能なものもある。したがつて、共重合に供するアミノ酸が、 $\alpha$ -ヘリックス形成アミノ酸であるグルタミン酸、メチオニン、アラニン、ロイシ

ンに優れた非線形光学材料になる。ただし、この方法によつて導入される式Ⅰで示される化合物の重量分率はかなり制限されるため、それだけ非線形光学特性にも限界がある。すなわち、非線形光学特性に関して言えば、高分子反応で得られる重合物よりも上記重合能を有する非線形光学材料の重合によつて得られる重合物のほうが優れている。

以下、本発明材料に使用する単量体又はポリマーの製造例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

#### 製造例1

当量の4-ニトロ-4'-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アゾベンゼンとL-アスパラギン酸を、トルエンスルホン酸と共にジオキサンに溶かし、80℃で6時間、かくはん下に反応させた。反応液を濃縮し、もう一度、トルエンスルホン酸とジオキサンを加え、75℃で、更に、5時間反応させた。溶媒を減圧留去し、残留物を5%炭酸ナトリウム水

溶液で中和し、析出した結晶をろ取し、アセトンで洗浄後、乾燥した。酢酸より再結晶し、4-ニトロ-4'-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アゾベンゼンのL-アスパラギン酸エステル(以下、Azo-Aspと略す)を得た。

Azo-Aspを無水ジオキサンに分散させ、45℃に保ちつつ、ホスゲンダイマーを、Azo-Aspが溶けるまで、約15分間で吹込んだ。N<sub>2</sub>気流で、過剰のホスゲンダイマーを追い出し、40℃でジオキサンを減圧留去し、残留物に石油エーテルを加えて結晶化させた。生成物を酢酸エチル-石油エーテルで3度再結晶し、4-ニトロ-4'-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アゾベンゼンのL-アスパラギン酸エステルのN-カルボキシ無水物(以下、Azo-Asp-NCAと略す)を得た。

Azo-Asp-NCAを無水アセトニトリルに濃度が0.15 mol/Lになるように溶かし、重合開始剤としてn-ブチルアミンを、Azo-Asp-NCAの

1/50当量加えた。室温で、2週間反応させた。析出したポリペプチドをろ取し、アセトニトリルで洗浄後、真空乾燥し、紫色の、4-ニトロ-4'-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アゾベンゼンのポリ-L-アスパラギン酸エステル(以下、p-Azo-Aspと略す)を得た。平均分子量は、6500であつた。

#### 製造例2

L-グルタミン酸を出発原料とし、製造例1と同様の方法で、4-ニトロ-4'-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アゾベンゼンのL-グルタミン酸エステル(Azo-Glu)、そのN-カルボキシ無水物(Azo-Glu-NCA)と、その重合体であるポリ-L-グルタミン酸エステル(p-Azo-Glu)を得た。平均分子量は、7400であつた。

#### 製造例3～5

製造例1と同様の方法で、 $\gamma$ -ベンジル-L-グルタメートのN-カルボキシ無水物(Bz-Glu-NCA)を合成した。

製造例2のAzo-Glu-NCAと、Bz-Glu-NCAとを、表1に示す比率で、アセトニトリル溶液とし、n-ブチルアミンを加え、製造例1と同様の方法で、ポリペプチド化し、3種類の共重合体を得た。結果を、表1にまとめた。

表 1

	アミノ酸の仕込み比 Azo-Glu-NCA: Bz-Glu-NCA	VIS-スベクトルより 求めたアゾ色素の モル分率 (%)	平均分子量
製造例 3	3 : 5	27	12000
製造例 4	5 : 5	42	8200
製造例 5	7 : 3	58	7700

## 製造例 6

製造例 1 と同様の方法で、プロリン (Pro) の N - カルボキシ無水物 (Pro-NCA) を合成した。

製造例 2 の Azo-Glu-NCA と、Pro-NCA とを、5 : 5 の比率で、ポリペプチド化し共重合体を得た。平均分子量は、8300 であった。

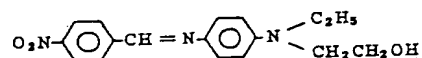
## 製造例 7

分子量 5 万のポリ (L - グルタミン酸) と 4 - ニトロ - 4' - [N - エチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] アゾベンゼンとジシクロヘキシルカルボジイミドを 70℃ のジメチルホルムアミド中 36 時間加熱反応させた。溶媒を減圧留去後、クロロホルム可溶分を濃縮し、ヘキサンに注ぎ、析出した紫色固体を集め、アセトニトリルで洗浄した。UV - スペクトルより求めたアゾ色素のモル分率は、12% であった。

## 製造例 8

製造例 1 において、式 I に相当する化合物として、当量の 4 - ニトロ - 4' - [N - エチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] ステル

ベン、又は下記式：



で表されるベンジリデンアニリン誘導体を使用して、それぞれ相当するステルベン誘導体の L - アスバラギン酸エステル (以下、St-Asp と略す) 及びベンジリデンアニリン誘導体の L - アスバラギン酸エステル (以下、BA-Asp と略す) を得た。

## 〔実施例〕

以下実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

## 実施例 1 ~ 12

製造例 1 ~ 8 で合成したポリペプチドを粒径 100 μm に粉碎し、波長 1.9 μm の YAG レーザ光を照射し、発生する第三高調波 (THG) をフォトマルで検知した。なお、製造例 1、2 で合成した Azo-Asp と Azo-Glu についても、同様に THG を測定した。結果を、表 2 に示す。

表 2

非線形光学材料名 (実施例番号と略号)	THG 相対強度 p-ニトロアニリン比
実施例 1	4-ニトロ-4'-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アゾベンゼン
実施例 2	Azo-Asp
実施例 3	p-Azo-Asp
実施例 4	Azo-Glu
実施例 5	p-Azo-Glu
実施例 6	Azo-Glu と Glu との共重合体 (色素のモル分率: 27%)
実施例 7	Azo-Glu と Glu との共重合体 (色素のモル分率: 42%)
実施例 8	Azo-Glu と Glu との共重合体 (色素のモル分率: 58%)
実施例 9	Azo-Glu と Glu との共重合体 (色素のモル分率: 44%)
実施例 10	Azo-ブランチ-Glu-ポリマー (色素のモル分率: 18%)
実施例 11	St-Asp
実施例 12	BA-Asp

## 実施例 13

製造例 3 で合成した Azo-Glu と Glu との共重合体 (色素のモル分率: 27%) の 20g を 100 ml のジクロロメタンに溶かし、ベトリ皿中に密封した。これを 30℃ に一定に保つた 8 kO の磁場中に一日間放置したのち、一週間かけてジクロロメタンを蒸発させた。ベトリ皿ごと真空乾燥器にいれ、80℃ で二日間真空乾燥させ、厚さ 0.2 mm の Azo-Glu と Glu との共重合体の磁場配向フィルムを得た。

これを粉碎して粒径 100 μm とし、実施例 1 ~ 12 と同様に THG の p-NA (p-ニトロアニリン) 比を測定した。結果は、1.8 × p-NA の値であり、無配向の実施例 6 よりも大きな値を示した。

## 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の有機非線形光学材料は、いずれも三次非線形光学効果が大きいという特徴がある。更に、簡単にフィルム状等に成形できること、配向操作が容易なこと、

機械的強度に優れることなどの長所を有するので、三次非線形光学効果を利用した光学素子、例えば光双安定性素子、光スイッチ、光メモリなど将来の光通信用光集積素子の中心素材として大いに利用できる。

特許出願人	日本電信電話株式会社
向	東レ株式会社
代理人	中本 宏
向	井上 昭
向	吉 嶺 桂